

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 52 093 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 220/52
C 08 F 220/58
E 21 B 33/14

② Aktenzeichen: 197 52 093.6
② Anmeldetag: 25. 11. 97
④ Offenlegungstag: 29. 7. 99

⑦ Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦ Erfinder:
Oswald, Reinhard, Dipl.-Ing., Wien, AT; Frenz,
Volker, Dr., 55246 Mainz-Kostheim, DE; Tonhauser,
Juergen, 65375 Oestrich-Winkel, DE; Tardi, Aranka,
63543 Neuberg, DE; Maroy, Pierre, Dr., Buc, FR;
L'Alloret, Florence, Dr., Paris, FR

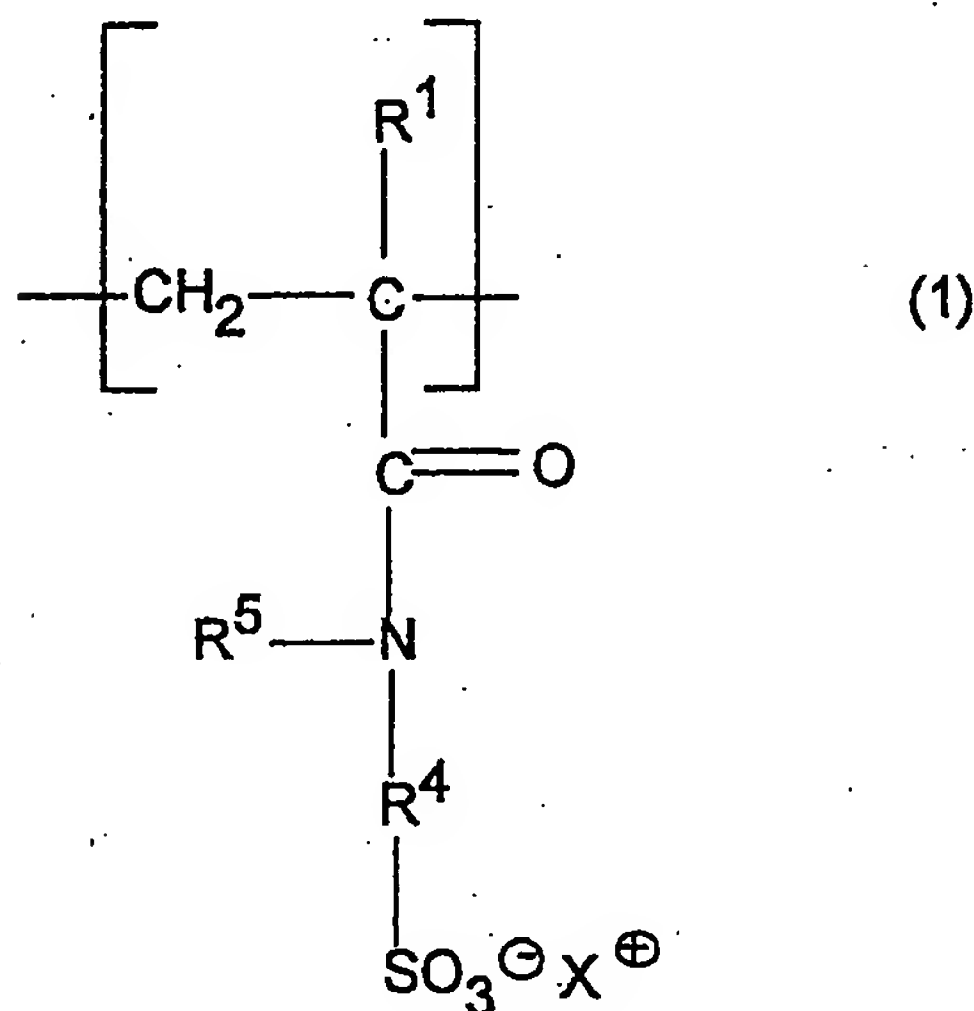
⑤ Entgegenhaltungen:
DE 33 02 168 A1
US 47 41 843
EP 2 17 608 A2
EP 1 57 055 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

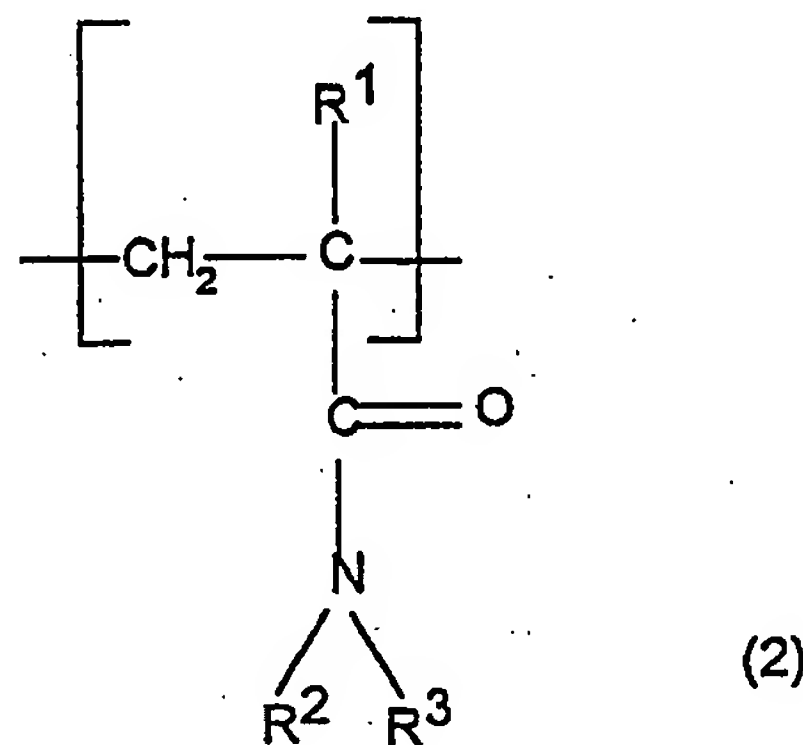
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Zementationshilfsmittel

⑥ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Copoly-
mere, bestehend aus
(a) 1-99 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



wobei R¹ = Wasserstoff oder Methyl, R⁴ = C₁-C₂₂-Alkylen,
R⁵ = C₁-C₂₂-Alkyl oder Wasserstoff und X = Ammonium,
Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch die-
ser Substanzen bedeuten und
(b) 99-1 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



wobei R¹ = Wasserstoff oder Methyl, R² und R³ unabhän-
gig voneinander Wasserstoff oder C₂-C₂₂-Alkyl bedeuten,
dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) nicht hy-
drolysiert ist, und daß die Copolymeren durch eine Lö-
sungs-Fällungspolymerisation in einem nichtwässrigen
Lösungsmittel oder einem wassermischbaren, organi-
schen Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt, wel-
ches ein Fällungsmittel für das Copolymer darstellt, herge-
stellt wurden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfah-
ren zur Zementation von Tiefbohrungen unter Verwen-
dung einer Zementschlämme, welche folgende Kompo-
nenten enthält:

- Wasser unterschiedlicher Salinität
- Zement
- das erfindungsgemäße Copolymer in einer Konzentra-
tion von 0,01-5% bwoc, vorzugsweise 0,05-0,9% bwoc.

BUNDESDRUCKEREI 06.99 902 030/34/1

24

DE 197 52 093 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 197 52 093 A 1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf wasserlösliche Copolymerisate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Wasserverlustreduzierer in Zementschlämmen zur Zementation von Tiefbohrungen.

Bei Tiefbohrungen zur Erschließung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten ist die Verwendung von Bohrspülungen und Zementschlämmen seit langem bekannt. Nachdem das Bohrloch eine bestimmte Tiefe erreicht hat, werden sog. Futterrohre in das Bohrloch eingebracht. Zu diesem Zweck müssen die Futterrohre fixiert werden, d. h. in den Hohlraum zwischen dem Gebirge und den Futterrohren wird eine Zementschlämme eingepumpt, die zu einem festen Gestein aushärtet. Der sich bildende Zementstein muß undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten sein, damit kein Gas und/oder Öl aus dem Trärgestein in andere Abschnitte oder bis an die Oberfläche fließen kann. An den zu verpumpenden Zementschlamm werden hohe Anforderungen gestellt. Er soll gut pumpbar sein, d. h. möglichst niedrig-viskos, und trotzdem keine Entmischung zeigen. Die Wasserabgabe des Zementschlammes an das poröse Gestein während des Pumpvorganges soll niedrig sein, damit sich an der Bohrlochwand keine dicken Filterkuchen bilden, die den Pumpdruck aufgrund der Ringraumverengung so stark erhöhen würden, daß das poröse Gestein aufbricht. Außerdem würde der Zementschlamm bei zu hoher Wasserabgabe nicht optimal abbinden und für Gas und Öl durchlässig werden. Andererseits muß der sich bildende Zementmantel im Ringraum möglichst schnell bestimmte Festigkeiten erreichen und beim Abbinden darf keine Schrumpfung auftreten, die zu Fließkanälen für Gas, Öl und Wasser führt. Eine optimale Einstellung der Eigenschaften des Zementschlammes ist nur durch Additive möglich. Die wichtigsten Additive sind Verzögerer, Beschleuniger, Dispergatoren und Wasserverlustreduzierer.

Als wirksame Wasserverlustreduzierer von Zement- und Gipsschlämmen werden die verschiedensten Polymere, Mischpolymere und Kombinationen davon in der Praxis eingesetzt. Die ersten wirksamen Produkte, die auch heute noch eingesetzt werden, waren Celluloseether auf Basis Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylhydroxyethylcellulose. Diese verlieren aufgrund thermischer Instabilität bei Bohrlochtemperaturen über 100°C (212°F) ihre Effizienz. In der Folge wurden viele verschiedene vollsynthetische temperaturstabilisierte Polymere entwickelt und sind heute noch bei den unterschiedlichen Temperaturen und Salinitäten des Zementschlammes im Einsatz.

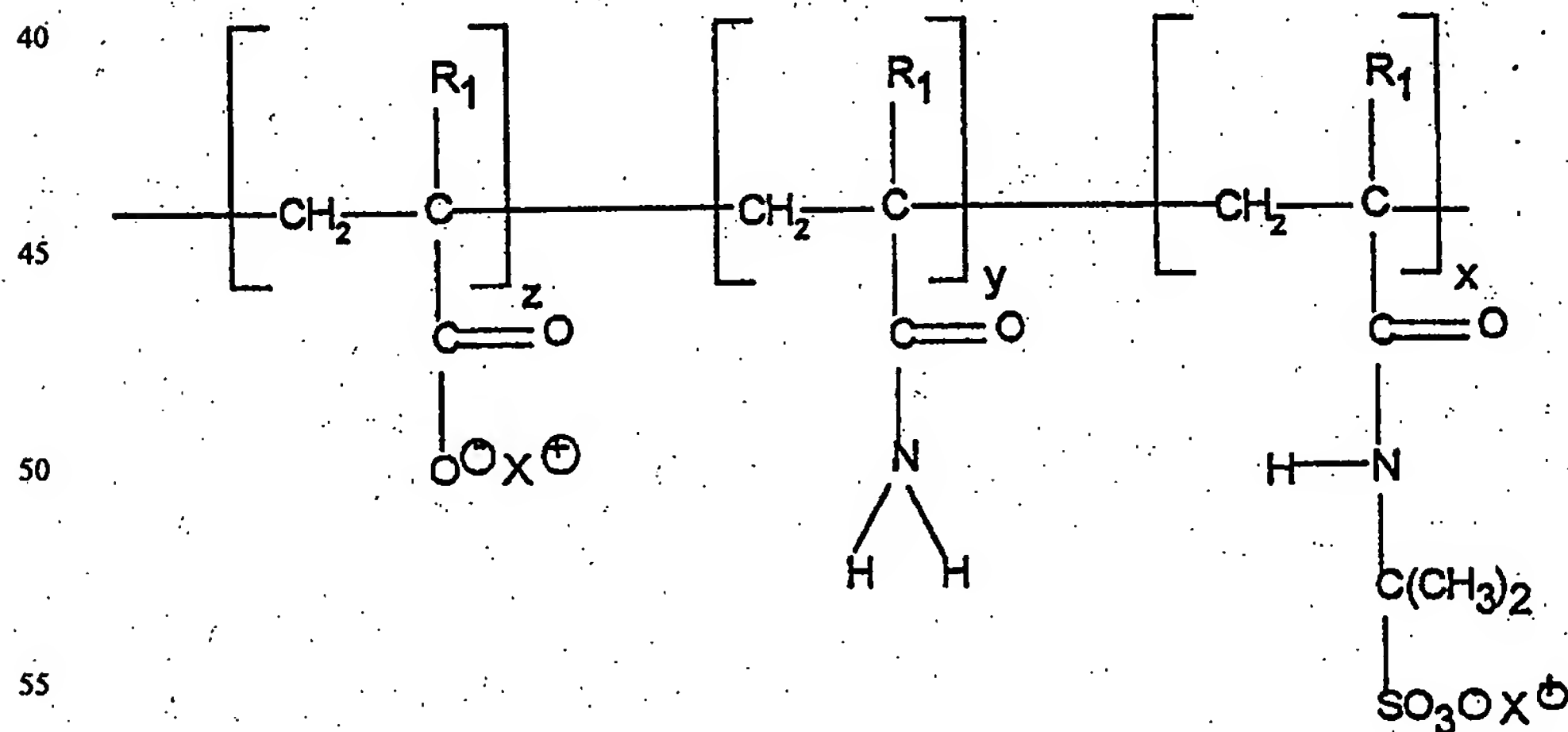
Polymere als Zusatzmittel zur Reduzierung des Wasserverlustes von Zementschlämmen sind in der Literatur wohl bekannt, wobei bei vielen Wasserverlustreduzieren eine sehr eingeschränkte Aktivität bei hohen Temperaturen besteht.

US-2 614 998 beschreibt die Verwendung von teilweise hydrolysiertem Polyacrylamid(Poly(Acrylamid-co-Acrylsäure)) als wasserverlustreduzierendes Polymer. Diese Polymere können allerdings zu starken Verzögerungen auf die Abbindezeit des Zements führen und zeigen nur geringe Wirksamkeit bei hohen Temperaturen.

In US-2 865 876, US-2 905 565 und US-3 052 628 ist die Verwendung sulfonierter Polymere als Additive beschrieben. Die dort beschriebenen Polymere und Copolymere unterscheiden sich in der Zusammensetzung deutlich von dem erfindungsgemäßen Copolymeren und haben keinerlei technische Bedeutung erlangt.

US-5 472 051 beschreibt Copolymere aus AMPS und Acrylsäure mit Molekulargewichten kleiner als 5000 g/mol.

US-4 015 991 beschreibt ein Polymer aus AMPS und Acrylamid, wobei mindestens 20% der Acrylamideinheiten zur Acrylsäure oder einem Salz der Acrylsäure nachträglich verseift werden muß. Dabei besteht das beanspruchte Copolymer aus AMPS, Acrylamid und Acrylsäure, bzw. einem Salz der Acrylsäure. Somit beansprucht US-4 015 991 folgendes Copolymer:



wobei x = 10–90 mol Prozent

y = 10–90 mol Prozent

z = in Abhängigkeit von y 2–90 mol Prozent,

wobei bei z = 0 nicht ausreichende wasserverlustreduzierende Eigenschaften bei dem durchgeführten Test nachgewiesen werden konnte. Der Nachteil dieses Polymeren ist allerdings ein unerwünschter Einfluß auf die Zementeigenschaften (Reduzierung der Zementstein-Festigkeit) und die verzögernde Wirkung auf die Verfestigung des Zementes. Ein weiteres Problem ist der eingeschränkte Temperaturbereich für die Anwendung als wasserverlustreduzierendes Polymer. Bei 350°F ist es nachweislich nicht aktiv. In US-4 015 991 wurde gezeigt, daß durch wäßrige Polymerisation von AMPS und Acrylamid ohne Verseifungsschritt keine anwendungstechnisch geeigneten Copolymere hergestellt werden können.

EP 0116 671 (= DE 33 02 168) offenbart die Einführung eines weiteren, neuen Comonomeren zu 5–60 Gew.-%, der Verwendung von Vinylamiden (z. B. N-Vinyl-Methylacetamid). Dadurch konnte der Hochtemperaturbereich der An-

wendung wesentlich erweitert werden, allerdings zeigen diese Polymere schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften bei Temperaturen unterhalb einer Temperatur von ca. 38°C (100°F).

US-5 025 040 beschreibt Copolymere aus AM PS, Acrylamid und mindestens 20% N-Vinylimidazol als neue Vinylamidkomponenten.

USA 931 489 offenbart Copolymere aus substituierten Acrylamiden und N-Vinylimidazolen ohne die Verwendung von AMPS als Comonomer.

EP-A-0 217 608, US-4 555 269 und EP-A-0157055 beschreiben ein Copolymer aus AMPS und Dimethylacrylamid im molaren Verhältnis 1 : 4 bis 4 : 1 als fluid loss-Additiv für salzhaltige (ungefähr 10 Gew.-%) Zementschlämmen und die Verwendung von AMPS und Acrylsäure in molaren Verhältnis von 1 : 4 bis 4 : 1 für den gleichen Zweck.

Nach US-5 294 651 werden die Nachteile des Verfahrens von US-4 015 991 durch eine Verbesserung analog zu EP-A-0 116 671 durch die Verwendung eines weiteren Comonomeren, in diesem Fall zyklischer Vinylamide (z. B. N-Vinylpyrrolidon), erreicht. Der Lösungsvorschlag unterscheidet sich nicht wesentlich von dem in EP-A-0 116 671 aufgezeigten Weg.

Ein anwendungstechnisch befriedigende Lösung für einen Temperaturbereich von 4°C–205°C (39°F–400°F) auf der Basis der in USA 015 991 offenbarten Monomeren, bzw. ohne Teilverseifung des Acrylamids, wurde bislang nicht beschrieben.

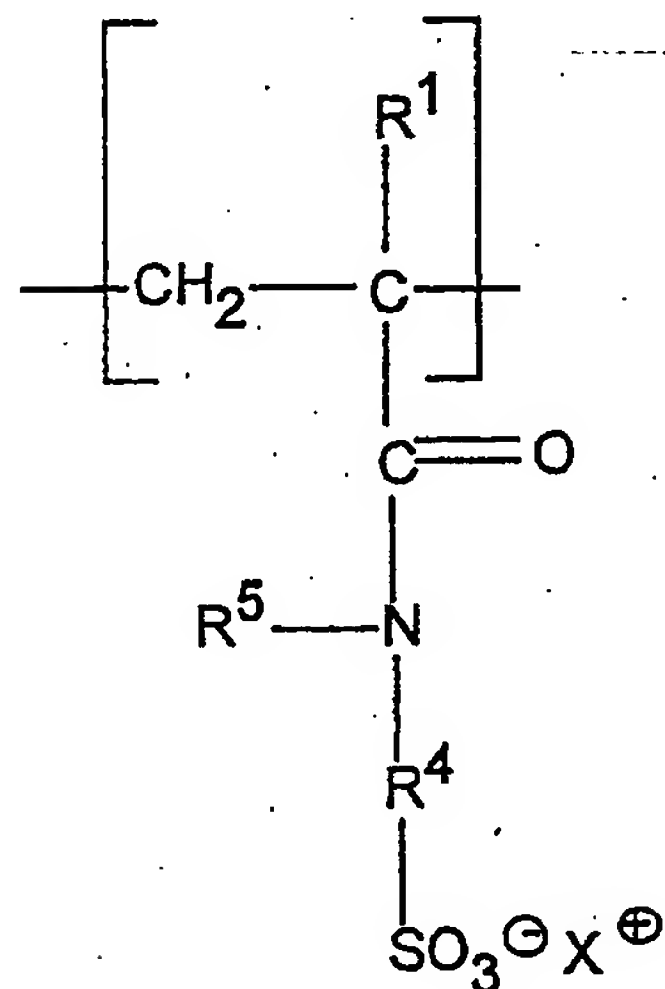
Die Vielzahl der entwickelten Polymere zur Reduzierung der Wasserabgabe macht deutlich, daß es stets problematisch ist, einen anwendungstechnisch optimalen Zementschlamm zu formulieren. Einen wesentlichen Einfluß auf dessen Eignung übt dabei die Temperatur des Bohrlochabschnittes aus, der zur Zementation vorbereitet wird. Die auf unterschiedliche Temperaturen abgestimmten Polymere stellen große logistische Probleme dar, weil stets ein bestimmter Vorrat an mehreren wasserverlustreduzierenden Polymeren in weltweit verstreuten Lokationen vorgehalten werden muß.

Die Aufgabe bestand somit darin, Polymere zu entwickeln, welche den gesamten Temperaturbereich (4°C–205°C) abdecken können, und für die unterschiedlichsten Zementschlämme, d. h. verschiedene Zementqualität, Salinität des Anmischwassers und Zementschlamm-Dichte, geeignet sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die geforderten anwendungstechnischen Eigenschaften durch ein AMPS-Acrylamid-Copolymer erreicht werden können, wenn das Polymerisationsverfahren geändert und auf die nachträgliche Verseifung verzichtet wird und somit ein neues, bislang nicht beschriebenes Polymer hergestellt wird. Dieses Polymer hat außerdem unterhalb von 40°C keine abbindeverzögernden Eigenschaften.

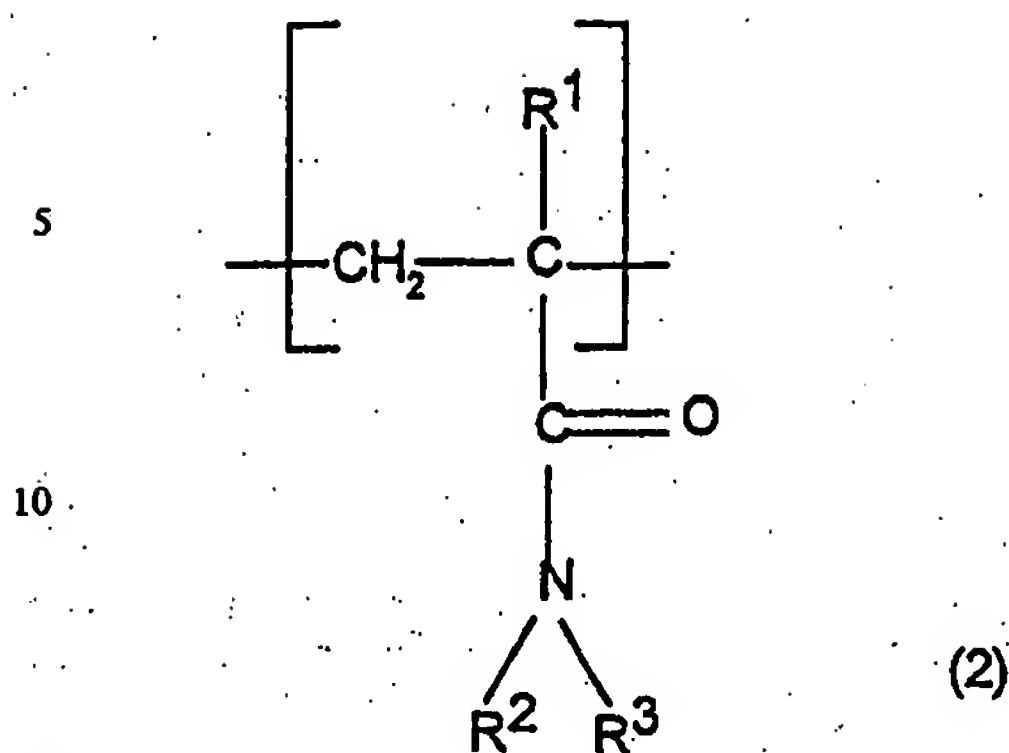
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Copolymere, bestehend aus

(a) 1–99 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



wobei R¹ = Wasserstoff oder Methyl, R⁴ = C₁–C₂₂ Alkylen, R⁵ = C₁–C₂₂-Alkyl oder Wasserstoff und X = Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch dieser Substanzen bedeuten und

(b) 99–1 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



wobei R^1 = Wasserstoff oder Methyl, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_2 - C_{22} -Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) nicht hydrolysiert ist, und daß die Copolymeren durch eine Lösungs-Fällungspolymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel oder einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt, welches ein Fällungsmittel für das Copolymer darstellt, hergestellt wurden.

R^2 und R^3 bedeuten vorzugsweise Wasserstoff. R^4 bedeutet vorzugsweise C_2 - C_{10} -Alkyl, insbesondere C_3 -Alkyl. R^5 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl. Speziell werden die folgenden Substituenten verwendet:

$\text{X}^+ = \text{NH}_4^+$ oder Na^+ ,

$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^5 = \text{H}$ und $\text{R}^4 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$,

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^5 = \text{H}$ und $\text{R}^4 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$,

R^1, R^2 und $\text{R}^3 = \text{H}$,

R^1 und $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$,

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, R^2 und $\text{R}^3 = \text{H}$, oder

R^1 und $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Die Molekulargewichtsmittel dieser Polymere betragen vorzugsweise 10 000 bis 10 000 000 g/mol, bevorzugt 500 000 bis 5 000 000, insbesondere 1 000 000 bis 4 000 000 g/mol. Als Indikator für das Molekulargewicht dienen die relative Viskosität bzw. der k-Wert. Zur Bestimmung des k-Werts wird das Copolymer in einer bestimmten Konzentration (meist 0,5%) gelöst und mittels Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter die Ausflußzeit bei 25°C ermittelt. Dieser Wert ergibt die absolute Viskosität der Lösung (η_c). Die absolute Viskosität des Lösemittels ist η_o . Das Verhältnis beider absoluten Viskositäten ergibt die relative Viskosität

$$z = \frac{\eta_c}{\eta_o}$$

aus den relativen Viskositäten der Funktion der Konzentration kann der k-Wert mittels folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\text{Lg } z = \left(\frac{75 \cdot k^2}{1 + 1.5 kc} + k \right) c$$

Die Menge an Struktureinheiten der Formel (1) beträgt vorzugsweise von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%. Die Menge an Struktureinheiten der Formel (2) beträgt vorzugsweise 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere 80 bis 30 Gew.-%.

Eine wie in USA 015 991 beschriebene nachträgliche Verseifung ist für die anwendungstechnischen Eigenschaften nicht vorteilhaft (siehe Beispiele 1-7, Tabelle 1 und 2), um eine möglichst breite Anwendung von 4°C - 205°C (39°F - 400°F) als Wasserverlustreduzierer zu erhalten. Es wurde sogar gefunden, daß eine nachträgliche Teilverseifung zu nachteiligen anwendungstechnischen Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen in Form einer Verlängerung der Zementabbindezeit führt, und daß bei hohen Temperaturen über 120°C (250°F) der Wasserverlust schwer zu kontrollieren ist. Die neuen Polymere können als Wasserverlustreduzierer zwischen 4°C und 205°C in Bohrlochflüssigkeiten, insbesondere in Zementschlämmen und wasserbasischen Bohrspülungen, verwendet werden. Ihre Wirksamkeit ist auch bei 4°C und 205°C gewährleistet. Das Polymer kann im trockenen Zustand mit anderen pulverförmigen Additiven gemischt werden. Es kann aber auch gelöst zusammen mit anderen flüssigen Additiven dem Anmischwasser zugegeben werden.

Die Herstellung der Copolymeren erfolgt durch eine Lösungs-Fällungspolymerisation (siehe: H.G. Elias, Makromoleküle, Struktur-Eigenschaften-Synthese-Stoffe, Hüthig & Wepf Verlag, 1972, Seite 487). Dabei sind die Monomeren im Polymerisationsmedium ganz oder teilweise löslich, das Polymere ist hingegen unlöslich. Die Umsetzung kann bei Temperaturen zwischen -10 und 100°C , vorzugsweise zwischen 20 und 70°C durchgeführt werden.

Als Polymerisationsinitiatoren kommen alle radikalbildenden Substanzen in Frage, neben typischen Diazoverbindungen und Perverbindungen ist auch eine Initiierung durch ein Redoxstarter, einen Photoinitiator oder durch energiereiche Strahlung (UV, Neutronen, Plasma) möglich. Der Wassergehalt der hier eingesetzten Lösemittel sollte vorzugsweise 10%, insbesondere 5% nicht übersteigen. Im Gegensatz zur wässrigen, radikalischen Polymerisation findet man nur eine

untergeordnete Abhängigkeit des Produktes von der Art und Menge des verwendeten Initiatorsystems.

Bevorzugte Beispiele für die Verbindungen, von denen sich die Struktureinheiten der Formel 1 ableiten, sind Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Bevorzugte Beispiele für die Verbindungen, von denen sich die Struktureinheiten der Formel 2 ableiten, sind Acrylamid, Methacrylamid, Isopropylacrylamid und tert.-Butylacrylamid.

Die Polymere fallen als weißer, voluminöser Niederschlag in tert. Butanol an. Zur Isolierung des Polymeren können alle üblichen Verdampfungs-, Trocknungs- und Isolierungsprozesse verwendet werden. Insbesondere kann das Butanol durch eine Druckfiltration oder Destillation vom Produkt abgetrennt werden. Ein geringer Rückstand an tert. Butanol ist weder aus sicherheitstechnischen noch aus anwendungstechnischen Gründen bedenklich.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Zementation von Tiefbohrungen unter Verwendung einer Zementschlämme, welche das erfindungsgemäße Copolymer in einer Konzentration von 0,01–5% bwoc (by weight of cement) vorzugsweise 0,05 bis 0,9% bwoc enthält. Weitere Komponenten der Zementschlämme sind Wasser unterschiedlicher Salinität und Zement. Außerdem können Dispergatoren, Verzögerer, Beschleuniger, Extender, Entschäumer oder Silikatderivate als Hilfsadditive verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere in wasserbasierenden Bohrflüssigkeiten. Diese Bohrflüssigkeit können neben den erfindungsgemäßen Copolymeren weitere Additive enthalten. Solche Additive sind beispielsweise Bentonite, Tonstabilisatoren, Lignin-/Lignosulfonate, pH-Stabilisatoren (z. B. Hydroxide), Temperaturstabilisatoren (z. B. Monoethanolamin oder sulfonierte synthetische Polymere) und Barit (zur Einstellung der gewünschten Dichte).

Die folgenden Beispiele beschreiben die Ausführung der Erfindung näher.

Beispiele

Die ersten vier Beispiele beschreiben typische Herstellverfahren für das erfindungsgemäße Polymer. In den Beispielen wurde das Gegenion und die Copolymerzusammensetzung variiert. Bei den ersten vier Beispielen konnten durch analytische und spektroskopische Verfahren keine signifikanten Mengen von Acrylsäure oder Acrylaten festgestellt werden (Verseifungsprodukt des Acrylamid). Erwartungsgemäß hat bei diesen Temperaturen und pH – Werten keine Verseifung von Acrylamid stattgefunden (siehe auch Beispiel 7). Die anwendungstechnisch nachgewiesene Wirkung ist daher auf das Poly-(AMPS-co-Acrylamid) zurückzuführen.

Beispiel 1

Copolymerisat aus 70 Gew.-% AMPS und 30 Gew.-% AM, Ammoniumsalz

In einem 3 Liter Quickfitkolben mit Ankerrührer, Rückflußkühler mit Abgaswäscher, kombiniertes Thermometer/pH Meter und einem Gaseinleitungsrohr werden 1700 g rektifiziertes tert. Butanol vorgelegt und mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt. Das Reaktionsgefäß befindet sich in einem Heizbadthermostaten.

Dieses Reaktionsgefäß wird mit Stickstoffgas überschichtet und im leichten Stickstoffgegenstrom 245 g Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure AMPS 2404® (eingetragene Marke der Lubrizol) eingetragen. Das AMPS löst sich im tert. Butanol nicht vollständig auf und liegt teilweise als Feststoffdispersion vor. Der pH-Wert dieses Gemisches liegt unterhalb von 1. Durch das Gaseinleitungsrohr wird oberhalb der flüssigen Phase gasförmiges Ammoniak eingeleitet bis der pH-Wert der Dispersion zwischen 7 und 8 liegt. Nach Erreichen des gewünschten pH-Wert Bereichs wird noch 1 Stunde nachgerührt und der pH-Wert kontinuierlich erfaßt. Das Reaktionsgefäß wird wieder mit Stickstoff überschichtet und es werden 105 g Acrylamid eingetragen. Nach Eintrag des Acrylamids wird erneut der pH-Wert kontrolliert und gegebenenfalls in den Bereich pH 7–8 korrigiert. Es wird für mindestens 1 Stunde ein konstanter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach dieser Inertisierungszeit wird der Restsauerstoffgehalt durch eine Sauerstoffelektrode überprüft. Sollte der gemessene Wert an Restsauerstoff in der flüssigen Phase den Wert von 1 ppm übersteigen, muß erneut inertisiert werden bis dieser Wert erreicht wird. Danach werden im leichten Stickstoffstrom 1,5 g AIBN zugegeben und der Reaktionskessel auf 60°C erwärmt. Kurz nach Erreichen einer Innentemperatur von 60°C wird das Einleiten von Stickstoffgas beendet und die Polymerisationsreaktion startet typischerweise nach einigen Minuten, was durch eine Temperaturerhöhung 10–15°C festgestellt werden kann. Ungefähr 30 Minuten nach Einsetzen der Polymerisationsreaktion ist das Temperaturmaximum überschritten und die Temperatur im Reaktionsgefäß wird durch das Heizbad bis zum Siedepunkt des tert. Butanols erhöht. Unter leichtem Rückfluß wird die nun viskose Masse zwei Stunden nachgerührt.

Das Reaktionsprodukt, welches als viskose Suspension von Polymeren im tert. Butanol vorliegt, wird durch Abfiltrieren des tert. Butanols und anschließender Trocknung im Vakuumtrockenschrank abgetrennt.

Ausbeute: 365 g Polymer 1

Ammoniumsalz von Poly(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

Trockengehalt: 96 Gew.-% (2,5% tert. Butanol, 1,5% Wasser)

k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 212.

Beispiel 2

Copolymerisat aus 70 Gew.-% AMPS und 30 Gew.-% AM, Natriumsalz

Das Polymer wird analog dem Beispiel 1 hergestellt. Anstelle der Zugabe von einer entsprechenden Menge Ammoniak werden 140,5 g Natriumcarbonat nach Zugabe des AMPS zudosiert. Der pH-Wert der Dispersion liegt danach im Bereich zwischen 7 und 8. Ausbeute: 380 g Polymer 2 Natriumsalz von Poly(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid).

Trockengehalt: 94 Gew.-%
k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 207.

Beispiel 3

Copolymerisat aus 60 Gew.-% AMPS und 40 Gew.-% AM, Ammoniumsalz

Das Polymer wird analog dem Beispiel 1 hergestellt.

Anstelle der in Beispiel 1 angegebenen Mengen werden 210 g AMPS 2404 und 140 g Acrylamid verwendet.

10 Ausbeute: 362 g Polymer 3

Ammoniumsalz von Poly(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid) Trockengehalt: 97 Gew.-% (2,5% tert. Butanol, 1,5% Wasser)

k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 210.

Beispiel 4

Copolymerisat aus 80 Gew.-% AMPS und 20 Gew.-% AM, Ammoniumsalz

Das Polymer wird analog dem Beispiel 1 hergestellt.

20 Anstelle der in Beispiel 1 angegebenen Mengen werden 280 g AMPS 2404 und 70 g Acrylamid verwendet.

Ausbeute: 368 g Polymer 4

Ammoniumsalz von Poly(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

Trockengehalt: 94 Gew.-% (2,5% tert. Butanol, 1,5% Wasser)

k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 205.

25 An Analogie zu US-4 015 991 wurde eine Teilverseifung des Produktes durchgeführt. Dabei sollen die anwendungstechnischen Eigenschaften des Produktes vor und nach der Verseifung verglichen werden. Die anwendungstechnische Ausprüfung macht dabei deutlich, daß die nachträgliche Teilverseifung des Produktes keine Vorteile bietet, das Verfahren aber deutlich aufwendiger und teurer macht.

30 In Beispiel 7 wird der Effekt des AuflöSENS und der anschließenden Walzentrocknung untersucht. Beide Verfahrensschritte führen nicht zu einer Änderung des erfindungsgemäßen Polymeren.

Beispiel 5

Kontrollierte Hydrolyse des in Beispiel 1 hergestellten Polymeren

35

50 g des Polymeren 1 werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymeren gibt man 6,3 g Kaliumhydroxid zu, welches zuvor in 20 ml Wasser aufgelöst wurde. Die Mischung wird auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird mit Hilfe eines Walzentrockners getrocknet. Durch das Verfahren werden 50% des Acrylamids zu Acrylsäure hydrolysiert.

40

Beispiel 6

Kontrollierte Hydrolyse des in Beispiel 1 hergestellten Polymeren

45

50 g des Polymeren 1 aus Beispiel 1 werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymeren gibt man 3,8 g Kaliumhydroxid in welches zuvor in 20 ml Wasser aufgelöst wurde. Die Mischung wird auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird mit Hilfe eines Walzentrockners getrocknet. Durch das Verfahren werden 30% des Acrylamids zu Acrylsäure hydrolysiert.

50

Beispiel 7

Überprüfung der Verseifungsreaktion und Trocknungsbedingungen

55 Das Polymer wird analog zu Beispiel 1 hergestellt, 50 g des Polymeren werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Die Mischung wird auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird mit Hilfe eines Walzentrockners getrocknet. Es hat keinerlei Hydrolyse stattgefunden.

60 Wesentlich für eine erfolgreiche anwendungstechnische Ausprüfung ist auch ein möglichst hohes Molekulargewicht. Die direkte Messung des absoluten Molekulargewichts ist nicht trivial, da z. B. die Gelpermeationschromatographie wie viele andere Verfahren eine vergleichende Methode ist, die auf der Verwendung von einheitlichen Polymerstandards beruht. Solche Modellsubstanzen sind für diese Systeme durch anionische Polymerisation nicht herstellbar. Daher wurde die relative Viskosität als ein Maß für das Molekulargewicht verwendet. Bei dem vorliegenden Verfahren können zu niedrige Molekulargewichte durch eine Verunreinigung sehr leicht auftreten. Dabei sind vor allem solche Verunreinigungen von Belang, die eine hohe Radikalkettenübertragungskonstante besitzen, wie z. B. Aldehyde und Oxime, aber auch Schwermetallverunreinigungen oder Sauerstoff. Eine solche Verunreinigung wird durch die Zugabe von Dodecylmercaptan simuliert, welches bekanntlich eine relativ große Radikalkettenübertragungskonstante besitzt. Solche Verbindungen können bereits im ppm Bereich die Polymerisation erheblich stören. Die Beispiele dienen der Überprüfung einer mindestens erforderlichen relativen Viskosität (untere Molekulargewichtsgrenze), um die gewünschten Eigenschaften zu liefern. In Beispiel 8 und 9 wurden solche niedermolekularen Polymere hergestellt.

Beispiel 8

Copolymerisat aus 70 Gew.-% AMPS und 30 Gew.-% AM, Ammoniumsalz

Das Polymer wird analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Vor der Zugabe des AIBN werden 0,035 g Dodecylmercaptan zugesetzt. Die Substanz ist in Butanol löslich und besitzt eine hohe Radikalkettenübertragungskonstante.

Ausbeute: 362 g Polymer 7

Ammoniumsalz von Poly-(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

Trockengehalt: 95 Gew.-%

k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 169.

Beispiel 9

Copolymerisat aus 70 Gew.-% AMPS und 30 Gew.-% AM, Ammoniumsalz

Das Polymer wird analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Vor der Zugabe des AIBN werden 0,07 g Dodecylmercaptan zugesetzt. Die Substanz ist in Butanol löslich und besitzt eine hohe Radikalkettenübertragungskonstante.

Ausbeute: 369 g Polymer 1

Ammoniumsalz von Poly-(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

Trockengehalt: 93 Gew.-% (2,5% tert. Butanol, 1,5% Wasser)

k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 148.

In den ersten Beispielen konnte demonstriert werden, daß die Lösungs-Fällungspolymerisation in organischen Lösungsmitteln ein geeignetes Verfahren darstellt, um wasserverlustreduzierende Polymere herzustellen. Zum Vergleich der anwendungstechnischen Eigenschaften dieser neuen Polymere wurde die in USA 015 991 beschriebene Verbindung hergestellt und ausgeprüft:

Vergleichsbeispiel 1

(nicht erfindungsgemäß, hergestellt gemäß US-4 015 991 Copolymerisation hergestellt in einer wäßrigen Gelpolymerisation 88 Gew.-% AMPS, 12 Gew.-% Acrylamid)

In einem 2 Liter Quickfitkolben mit Ankerrührer, Rückflußkühler mit Abgaswäscher, kombiniertes Thermometer/pH Meter und einem Gaseinleitungsrohr werden 328 g destilliertes und entgastes Wasser vorgelegt und 116,4 g Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure AMPS 2404[®] zugegeben. Das AMPS wird durch Zugabe von 45 g einer 50% Lösung von Natronlauge (NaOH) neutralisiert. Nach der Neutralisationsreaktion erhält man eine klare Lösung mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8. In der so neutralisierten Lösung löst man 14,7 g Acrylamid langsam auf. Durch die Reaktionslösung wird wieder 1 Stunde Stickstoffgas durchgeleitet.

Danach werden 0,69 g tert. Butylperoxypivalat und 1,0 ml einer Eisenammoniumsulfatlösung als Redoxstarterpaar zugegen. Die Eisenammoniumsulfatlösung wird durch Auflösen von 0,098 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ in 500 g Wasser hergestellt. Diese Mischung wird weiterhin bei Raumtemperatur gerührt bis nach 1-2 Stunden eine Polymerisationsreaktion eintritt. Durch die exotherme Polymerisationsreaktion erhöht sich bei adiabatischer Polymerisation die Temperatur auf 50-60 °C. Nach Durchlaufen des Temperaturmaximums wird die Innentemperatur durch den Thermostaten auf 60°C eingestellt. Es bildet sich ein klares, hochviskoses Gel aus. Das Gel wird mechanisch zerkleinert auf einem Walzentrockner getrocknet.

Ausbeute: 149 g Vergleichspolymer 1

Natriumsalz von Poly-(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid).

Dieses Grundpolymer sollte gemäß der Ausprüfung nur schlechte wasserverlustreduzierende Wirkung besitzen. Dagegen sollen bei niedriger Temperatur 28°C (100°F) die teilverseiften Produkte eine gute anwendungstechnische Ausprüfung besitzen. Diese Produkte wurde wie im Vergleichsbeispiel 2 und 3 hergestellt und ausgeprüft.

Vergleichsbeispiel 2

(nicht erfindungsgemäß, hergestellt gemäß USA 015 991) Kontrollierte Hydrolyse des in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Polymeren

45,3 g des Vergleichspolymeren 1 werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymeren gibt man 1,68 g Kaliumhydroxid in welches zuvor in 20 ml Wasser aufgelöst wurde.

Die Mischung wird auf 60°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wird wieder mit Hilfe eines Walzentrockners getrocknet. Damit wird eine 50% Hydrolyse des Acrylamids erreicht.

Vergleichsbeispiel 3

(nicht erfindungsgemäß, hergestellt gemäß US-4 015 991)

Kontrollierte Hydrolyse des in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Polymeren Die Hydrolyse wird analog dem Vergleichsbeispiel 2 durchgeführt.

Es wird allerdings die reduzierte Menge von 1,0 g KOH verwendet. Damit wird eine 30% Hydrolyse des Acrylamids erreicht.

Durch analytische und spektroskopische Verfahren konnten Acrylsäurefunktionalitäten (Acrylsäure oder deren Salze) in der richtigen Größenordnung nachgewiesen werden.

Beispiele – Testergebnisse

Die Ausprüfung erfolgt gemäß API spec. 10. Im atmosphärischen Konsistometer wird der Zementschlamm bei Untersuchungstemperatur gerührt/konditioniert und dann bei gleicher Temperatur die Rheologie mit dem FANN Viskosimeter Modell 35SA (bei Hochtemperatur wird bei 93°C konditioniert und Viskosität gemessen) und der Wasserverlust bei unter 120°C mit der Baroid HTHP Filterpresse bzw. bei über 120°C mit dem Stirring Fluid Loss Test Apparatus gemessen. Die Abbindezeiten wurden mit einem HTHP Konsistometer ermittelt.

Tabelle 1 zeigt die wasserverlustreduzierenden Eigenschaften von o.g. Beispielen laut API spec. 10 bei 35°C (95°F) im statischen Filtrationstest in der Baroid HTHP Filterpresse. Deutlich wird dabei, daß mit den erfindungsgemäßen Copolymeren eine sehr gute Wasserverlustreduzierung bei niedrigen Temperaturen erzielt werden kann. Natürlich reduzieren bei diesen niedrigen Temperaturen auch die in US-4 015 991 beanspruchten Polymere auf Basis teil-hydrolysiertes Acrylamid-AMPS (= Copolymer aus Acrylsäure-Acrylamid-AMPS), nachgestellt in Vergleichsbeispiel 2 und 3, den Wasserverlust. Aus Tabelle 1 wird jedoch der negative Einfluß auf die Abbindezeit recht deutlich. Vergleichsbeispiel 1 bestätigt den in USA 015 991 gefundenen Sachverhalt, daß eine Teilverseifung von Acrylamid-co-AMPS Polymeren im wäßrigen Polymerisationsverfahren notwendig ist, um den Wasserverlust von Zementschlämmen in adäquaten, praktisch verwertbaren Grenzen (< 100 ml/30 min) bei niedrigen Temperaturen halten zu können.

Die erfindungsgemäßen Polymere haben keinen Einfluß auf die Abbindezeit der Zementschlämme, solange nicht gemäß USA 015 991 nachträglich das Acrylamid teilverseift wurde. Beispiel 5 und Beispiel 6 stellen erfindungsgemäße Copolymere, welche nachträglich teilverseift wurden, dar. Die Teilverseifung wirkt sich sofort negativ auf eine unerwünschte Verlängerung der Abbindezeit aus. Beispiel 7 macht deutlich, daß es bei o.g. Polymerisationsbedingungen zu keiner Teilverseifung des Acrylamid kommt. Beispiele 8 und 9 machen den Einfluß des bevorzugten Molekulargewichtsbereiches (k-Wert) deutlich.

Formulierung der Zementschlämme:

15.8 ppg Dyckerhoff G
0.3% bwoc Polymer
0.065 gal/sk PNS
0.05 gal/sk anti-foaming agent

Tabelle 1

Copolymer	k-Wert	Konz. [% bwoc]	Temp. [° C]	Fließgrenze [lb/100ft ²]	plast. Viskosität [cp]	Wasserverlust [ml/30 min]	Abbindezeit 100 BC [h : min]
Beispiel 1	212	0.3	35	6	75	40	4:30
Beispiel 2	207	0.3	35	4	90	55	4:20
Beispiel 3	210	0.3	35	10	92	45	4:40
Beispiel 4	205	0.3	35	7	83	35	4:15
Beispiel 5	212	0.3	35	9	95	35	5:45
Beispiel 6	212	0.3	35	11	99	32	5:30
Beispiel 7	212	0.3	35	7	73	39	4:32
Beispiel 8	169	0.3	35	3	65	120	4:30
Beispiel 9	148	0.3	35	2	60	220	4:20
Vergleichs- beispiel 1	212	0.3	35	5	75	520	4:00
Vergleichs- beispiel 2	212	0.3	35	6	70	120	6:30
Vergleichs- beispiel 3	212	0.3	35	8	77	140	6:20

% bwoc

Konzentration „by weight of cement“, d.h. auf das Gewicht des Zements bezogen

BC

„Bearden Units of Consistency“, d.h. dimensionslose Größe für die Konsistenz der Zementschlämme

Fließgrenze, plastische Viskosität und Wasserverlust beziehen sich auf den konditionierten Zementschlamm bei 35°C. Tabelle 2 zeigt die wasserverlustreduzierenden Eigenschaften von o.g. Beispielen laut API spec. 10 bei 176°C (350°F) im Stirring Fluid Loss Test Apparatus. Deutlich wird dabei, daß mit den erfindungsgemäßen Copolymeren eine sehr gute Wasserverlustreduzierung auch bei hohen Temperaturen erzielt werden kann. Bei diesen hohen Temperaturen reduzieren die in USA 015 991 beanspruchten Polymere auf Basis teil-hydrolysierten Acrylamid-AMPS (= Copolymer aus Acrylsäure-Acrylamid-AMPS) den Wasserverlust nicht mehr in ausreichender, d. h. wirtschaftlicher Weise (Vergleichsbeispiel 1, 2 und 3).

Formulierung der Zementschlämme:

15.8 ppg Dyckerhoff G
 0.7% bwoc polymer
 0.20 gal/sk PNS
 1.5 gal/sk HT Retarder
 35% bwoc silica flour
 0.05 gal/sk anti-foaming agent

Tabelle 2

Copolymer	k-Wert	Konz. [% bwoc]	Temperatur [° C]	Fließgrenze [lb/100ft ²]	plast. Viskosität [cp]	Wasserverlust [ml/30 min]
Beispiel 1	212	0.7	176	3	89	38
Beispiel 2	207	0.7	176	2	100	55
Beispiel 3	210	0.7	176	5	110	35
Beispiel 4	205	0.7	176	7	93	35
Beispiel 5	212	0.7	176	2	83	100
Beispiel 6	212	0.7	176	9	105	90
Beispiel 7	212	0.7	176	4	85	36
Beispiel 8	169	0.7	176	4	60	250
Beispiel 9	148	0.7	176	1	55	370
Vergleichs- beispiel 1	207	0.7	176	5	75	760
Vergleichs- beispiel 2	207	0.7	176	7	140	660
Vergleichs- beispiel 3	207	0.7	176	12	130	870

% bwoc Konzentration „by weight of cement“, d.h. auf das Gewicht des Zements bezogen

BC „Bearden Units of Consistency“, d.h. dimensionslose Größe für die Konsistenz der Zementschlämme

Fließgrenze, plastische Viskosität beziehen sich auf den konditionierten Zementschlamm bei 93°C (200°F). Wasserverlust wurde bei 176°C (350°F) ermittelt.

Tabelle 3 zeigt die wasserverlustreduzierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere über einen weiten Temperaturbereich (4°C bis 205°C) in Zementschlämmen unterschiedlicher Dichte, Salinität und basierend auf Zementqualitäten unterschiedlicher Herkunft. Die universelle Einsetzbarkeit der erfindungsgemäßen Polymere stellt einen wichtigen Beitrag zur Vereinfachung der weltweit eingesetzten Zementschlamm-Formulierungen dar. Die Zementschlämme wurden in einem dem Fachmann bekannten, gemäß API spec. 10 standardisierten, Verfahren hergestellt und ausgeprüft und beinhalten neben den wasserverlustreduzierenden Polymeren weitere, dem Fachmann geläufige Additive, welche zur Einstellung einer optimalen Zementschlämme standardmäßig verwendet werden. Es bedeuten

% bwoc Konzentration "by weight of cement", d. h. auf das Gewicht des Zements bezogen

ppg Dichte der Zementschlämme, "pound per gallon" = 0.1198 kg/l

gal/sk Konzentration, "gallons per sack", d. h. 1 Gallone (= 3.785 Liter) flüssiges Additiv pro Sack Zement (entspricht 8,879 l/100 kg Zement)

PNS Polynaphtalene Sulfonate

PMS Polymelamine Sulfonate

Tabelle 3

Temp.	39°F	28°C 80°F	28°C 80°F	28°C 80°F	28°C 80°F	38°C 100°F	71°C 160°F	93°C 200°F	93°C 200°F	121°C 250°F	149°C 300°F	176°C 350°F	176°C 350°F	205°C 400°F
Zement	G	H	H	G	Raysut	H	H	H	Saudi	H	H	H	G	H
Dichte [ppg]	12	13	16.2	15.8	15.8	13	13	16.2	15.8	16.2	16.2	18.5	15.8	16.2
[kg/l]		1.56	1.94	1.89	1.89	1.56	1.56	1.94	1.89	1.94	1.94	2.22	1.89	1.94
Anmischwasser	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Salz	Meer	Meer	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw
Copolymer, % bwoc	0.27	0.50	0.30	0.30	0.17	0.70	0.70	0.40	0.35	0.40	0.50	0.55	0.60	0.70
PNS, % bwoc	0.26	-	0.65	0.45	0.80	-	-	0.50	0.70	0.05	0.40	0.40	0.25	0.90
PMS, gal/sk	-	0.40	-	-	-	0.35	0.35	-	-	-	-	-	-	-
CaCl ₂ , % bwoc	1.36			0.75	-				-	-	-	-	-	-
Bentonit, % bwoc	35.7	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignosulfonat, % bwoc	-	-	-	-	-	-	-	0.22	0.25	-	-	-	-	-
Na-Silikat, gal/sk	-	-	-	-	-	0.45	0.45	-	-	-	-	-	-	-
Synth. Verzögerer, gal/sk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.75	-	1.0	0.90
Lignin Derivat, % bwoc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-	1.2	-	-
Silica % bwoc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	35	35	35	35
Entschäumer, gal/sk	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Rheologie der kond. Zementschlämme														
Temp.	39°F	28°C 80°F	28°C 80°F	28°C 80°F	38°C 100°F	71°C 160°F	93°C 200°F	93°C 200°F	93°C 200°F	121°C 250°F	149°C 300°F	176°C 350°F	176°C 350°F	205°C 400°F
Fließgrenze, (lbf/100ft ²)	51	12	26	6	5	16	6	6	12	7	11	9	8	9
Plast. Viskosität (cP)	279	22	99	75	39	31	87	87	70	119	99	133	89	85
Wasserverlust, (ml)	-55	64	56	44	101	108	58	58	44	66	44	52	56	40

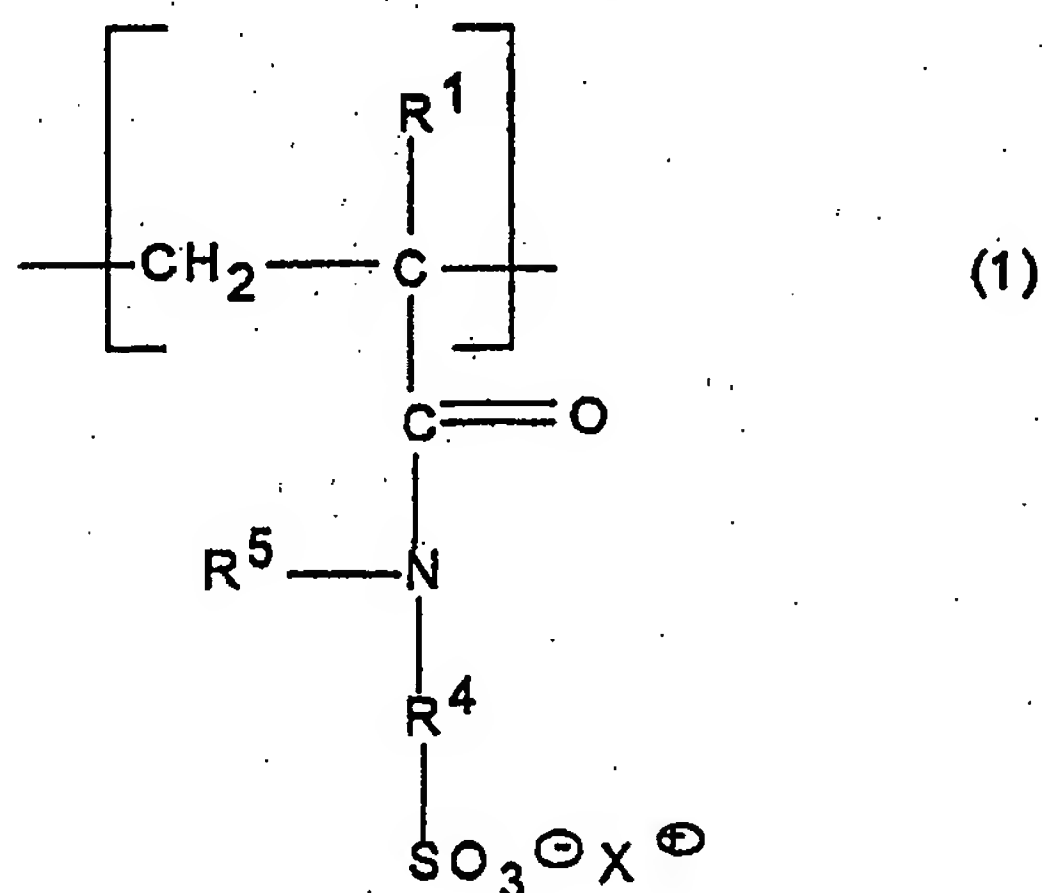
Die in Tabelle 4 angegebenen experimentellen Resultate zeigen, daß das erfindungsgemäße Copolymer als Zusatz in herkömmlichen wasserbasierenden Bohrerflüssigkeiten auch bei einer hohen Temperatur von 375°F = 190°C sehr gute wasserverlustreduzierende Eigenschaften aufweist.

Tabelle 4

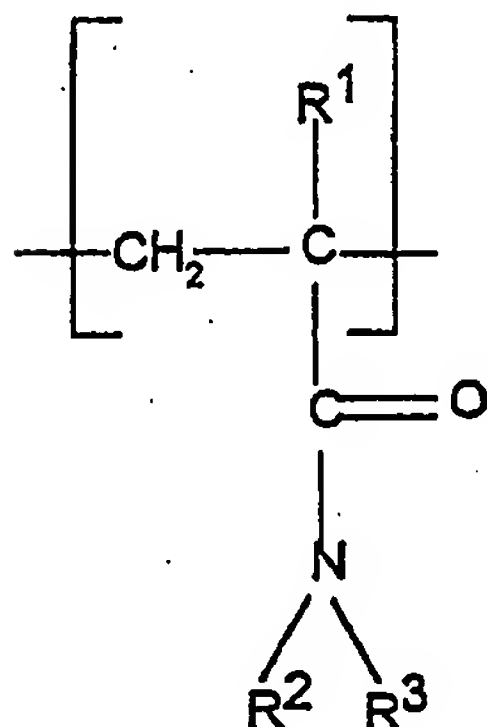
5	Dichte	1,9 kg/l
	Wasser	Süßwasser
10	Copolymer	0.56 Gew.-%
	Bentonit (30 ppb) prehyd.	1.12 Gew.-%
15	Tonstabilisator	2.24 Gew.-%
	Ligninsulfonat	2.52 Gew.-%
20	sulfoniertes synthetisches Polymer	1.4 Gew.-%
	Monoethanolamin	0.21 Gew.-%
	Kaliumhydroxid	pH=10
25	Lignosulfonat	0.35 Gew.-%
	Ton	7 Gew.-%
30	Barit	bis 1,9 kg/l
	Rheologie nach Temperaturalterung im Rollerofen (16 h bei 375°F):	
35	Fließgrenze (lbf/100ft ²)	23
	plastische Viskosität (cP)	34
40	10 min Gelstärke	40
	HTHP Wasserverlust (375°F/500 psi)	53 ml

Patentansprüche

1. Copolymere, bestehend aus
 (a) 1-99 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



wobei R^1 = Wasserstoff oder Methyl, R^4 = C_1 - C_{22} Alkylen, R^5 = C_1 - C_{22} -Alkyl oder Wasserstoff und X = Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch dieser Substanzen bedeuten und
(b) 99-1 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



wobei R^1 = Wasserstoff oder Methyl, R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_2 - C_{22} -Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) nicht hydrolysiert ist, und daß die Copolymeren durch eine Lösungs-Fällungspolymerisation in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel oder einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt, welches ein Fällungsmittel für das Copolymer darstellt, hergestellt wurden.

2. Copolymere gemäß Anspruch 1 mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 10 000 000, bevorzugt von 500 000 bis 5 000 000, insbesondere von 1 000 000 bis 4 000 000.
3. Copolymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei das Copolymer aus
 - (a) 90-10 Gew.-% Einheiten der Formel (1) und
 - (b) 10-90 Gew.-% Einheiten der Formel (2) besteht.
4. Copolymere gemäß Anspruch 3, wobei das Copolymer aus
 - (a) 30-70 Gew.-% Einheiten der Formel (1) und
 - (b) 70-30 Gew.-% Einheiten der Formel (2) besteht.
5. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei unabhängig voneinander die Reste in Formel (1) und Formel (2) folgende Bedeutung haben:

$X^+ = \text{NH}_4^+$ oder Na^+ ,
 $R^1 = \text{H}$, $R^5 = \text{H}$ und $R^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$,
 $R^1 = \text{CH}_3$, $R^5 = \text{H}$ und $R^4 = \text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-}$,
 R^1, R^2 und $R^3 = \text{H}$,
 R^1 und $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{-C}(\text{CH}_3)_3$,
 $R^1 = \text{CH}_3$, R^2 und $R^3 = \text{H}$, oder
 R^1 und $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{-C}(\text{CH}_3)_3$.
6. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen k-Wert von 100 bis 300, insbesondere 150 bis 270, speziell 180 bis 250, gemessen in 0,5 Gew.-% Lösung in destilliertem Wasser.
7. Verfahren zur Zementation von Tiefbohrungen unter Verwendung einer Zementschlämme, welche folgende Komponenten enthält:
 - a) Wasser unterschiedlicher Salinität
 - b) Zement
 - c) Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in einer Konzentration von 0,01-5% bwoc; vorzugsweise 0,05 bis 0,9% bwoc.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Dispergatoren, Verzögerer, Beschleuniger, Extender, Entschäumer oder Silikatderivate als Hilfsadditive verwendet werden.
9. Verwendung der Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in wasserbasierenden Bohrlochflüssigkeiten.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.